



Attorney Docket No. 122.1457

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:

Nawalage Florence COORAY

Application No.:

Group Art Unit:

Filed: June 28, 2001

Examiner:

For: THERMOSETTING FLUORINATED DIELECTRICS AND MULTILAYER CIRCUIT  
BOARDS

#3  
102701

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN  
APPLICATION IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. §1.55**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. §1.55, the applicant(s) submit(s) herewith  
a certified copy of the following foreign application:

Japanese Patent Application No. 2000-334547

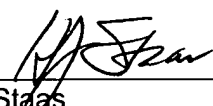
Filed: November 1, 2000

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing  
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the  
requirements of 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: June 28, 2001

By:   
H. J. Staas  
Registration No. 22,010

700 11th Street, N.W., Ste. 500  
Washington, D.C. 20001  
(202) 434-1500

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-334547

出 願 人

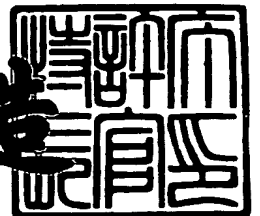
Applicant(s):

富士通株式会社

2001年 5月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3041246

【書類名】 特許願

【整理番号】 0040212

【提出日】 平成12年11月 1日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01B 3/30

【発明の名称】 絶縁性樹脂膜形成性組成物および絶縁性樹脂膜

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

    【氏名】 ナワラゲ・フローレンス・ケーレイ

【特許出願人】

    【識別番号】 000005223

    【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077517

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石田 敬

    【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086276

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 吉田 維夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092624

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

    【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905449

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁性樹脂膜形成性組成物および絶縁性樹脂膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素を含有するポリベンゾオキサゾールであって、その両末端に熱硬化性反応基が付加しており、かつ加熱による硬化反応により両末端の反応基が架橋を生じるポリマーを含む絶縁性樹脂膜形成性組成物。

【請求項 2】 フッ素を含有するポリベンゾオキサゾールを構成するモノマーが 1 または 2 個のトリフルオロメチル基を有する芳香族環を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載した絶縁性樹脂膜形成性組成物を熱硬化させてなる絶縁性樹脂膜。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 に記載した絶縁性樹脂膜形成性組成物を熱硬化させることを含む絶縁性樹脂膜の製造方法。

【請求項 5】 請求項 3 に記載した絶縁性樹脂膜を層間絶縁膜として含む多層回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁性樹脂膜形成性組成物および絶縁性樹脂膜に関する。特に、本発明の絶縁性樹脂膜形成性組成物は、MCM (Multi-Chip Module) 基板やシングルチップパッケージ基板などの薄膜多層回路基板の分野において、層間絶縁膜を形成するための樹脂組成物として有用であり、これを硬化させることにより絶縁性樹脂膜が得られる。

【0002】

【従来の技術】

従来、薄膜多層回路基板における層間絶縁膜の材料として、誘電率が 3.0 以上のポリイミド樹脂などが用いられている。また、そのようなポリイミド樹脂の構造中にフッ素などを高含有量で導入したり、ポリイミド樹脂の代わりにフッ素化ポリベンゾオキサゾール樹脂を用いることによって、誘電率を約 2.5 まで低

下させることが可能になっている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、かかる従来のフッ素含有絶縁膜形成性材料によっては、高分子量のポリマーが得られにくく、そのため得られる絶縁膜の引張強度などの機械特性が悪くなり、また溶剤におかされやすくなるなどの問題があった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、上記した如き従来技術の問題点を解決し、絶縁性に優れるとともに、機械的特性にも優れる絶縁膜を形成することのできる、材料を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討の結果、ポリベンゾオキサゾール（PBO）の場合、重合に用いるモノマーのフッ素含有率が高いと、モノマーの反応性が低下して、得られるポリマーの分子量が上がらなくなり、その結果膜が弱くなり、また溶剤可溶性も高くなることを見出した。そこで、このポリマーの両末端に熱によって網目構造を形成する熱硬化性反応基を導入し、これを熱硬化させることにより、樹脂の硬化密度が高くなり、高強度の樹脂が得られ、これにより機械的特性と絶縁性に優れ、かつ、耐溶剤性にも優れた絶縁性樹脂膜が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【 0 0 0 6 】

本発明は、すなわち、フッ素を含有するポリベンゾオキサゾールであって、その両末端に熱硬化性反応基が付加しており、かつ加熱による硬化反応により両末端の反応基が架橋を生じるポリマーを含む絶縁性樹脂膜形成性組成物を提供する。

本発明は、また、上記本発明の絶縁性樹脂膜形成性組成物を熱硬化させてなる絶縁性樹脂膜を提供する。

【 0 0 0 7 】

本発明は、また、上記本発明の絶縁性樹脂膜形成性組成物を熱熱硬化させるこ

とを含む絶縁性樹脂膜の製造方法を提供する。

本発明は、さらに、上記本発明の絶縁性樹脂膜を層間絶縁膜として含む多層回路基板を提供する。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の上記絶縁性樹脂膜形成性組成物は、熱硬化反応によって網目構造を形成し、これによって絶縁性に優れるだけでなく、機械的特性や耐溶剤性にも優れた絶縁性樹脂膜を与えることができる。

本発明に有用なフッ素含有PBOを構成することのできるモノマーとしては、1または2個のトリフルオロメチル基を有する芳香族環を含むモノマーであるのが好ましく、具体的には、例えば、 $\text{o}$ -ヒドロキシジアミンとして1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)プロパンおよびそれらの混合物を挙げることができ、ジカルボン酸として2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1, 1, 1-トリフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパンおよびそれらの混合物を挙げることができる。これらのジカルボン酸は、塩として用いられてもよい。

#### 【0009】

本発明では、これらのジアミンとジカルボン酸とを反応させて得られるフッ素含有PBOの分子鎖の両末端に、加熱により架橋する熱硬化性反応基を導入し、これにより上記フッ素含有PBOに熱硬化反応性を与えるのである。かかる熱硬化性反応基として有用なエンドキャッピング基としては、例えば、カルボキシベンゾシクロブテニル基、フェニルエチニル基、ナジイミド基、マレイミド基、シアネートエステル基等を挙げることができる。

#### 【0010】

本発明の組成物は、一般に、適当な溶媒を含むワニス状の組成物として用いられるのがよい。本発明の組成物に有用な溶媒の例としては、N-メチルピロリド

ン (NMP)、N-シクロヘキシルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの有機溶剤を挙げることができる。

#### 【0011】

上記のようにして得られる本発明の絶縁性樹脂膜形成性組成物は、常法により処理基板上に塗布され、次いで加熱処理されて、絶縁性の硬化樹脂膜を与える。例えば、本発明の組成物を、先ず、スピンコート法により電子回路基板上に所望の厚さ、例えば  $10\ \mu\text{m}$  (加熱後)、で塗布し、膜形成する。続いて、適当な温度、例えば  $100^\circ\text{C}$ 、で加熱し、皮膜を乾燥させる。次に、例えば、 $150^\circ\text{C}$  で 1 時間、次いで  $350^\circ\text{C}$  で 1 時間、窒素中で加熱し、硬化させることができる。

#### 【0012】

実際には、例えば、図 1 に示すように、銅配線 2 が形成された AlN ベース基板 1 上に、本発明の絶縁性樹脂膜形成性組成物をスピンコートにより塗布し、上記のようにして加熱・硬化させて絶縁膜 3 を形成する (図 1 a)。次に、この絶縁膜 3 上にプラズマエッチング等によりビアホールを形成し、次いで銅によりビアめっきを行って上下配線 4 を形成する (図 1 b)。次に、絶縁膜 3 を CMP (Chemical Mechanical Polishing) 法により平坦化处理し (図 1 c)、次いでさらにこの上に常法により上層配線を形成する。そして、さらにかかる操作を繰り返すことにより、多層回路基板を形成することができる。

#### 【0013】

##### 【実施例】

以下に実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何らの限定もされるものではない。

##### 実施例 1

攪拌装置と窒素導入管を備えた反応容器に、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン 3.66 g (0.0100 モル)、N-メチルピロリドン (NMP) 20 ml および触媒としてピリジン 1.7 ml (0.021 モル) を入れ、氷浴で  $5^\circ\text{C}$  まで冷却



した。均一溶液になったら、2, 2-ビス(4-カルボニルクロロドフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 3.86 g (0.009 モル) を少量ずつ加えながら、ゆっくり室温に戻し、室温で6時間攪拌した。次に、NMP 2 ml とベンゾシクロブテン-2-カルボン酸クロリド 0.17 g (0.001 モル) を加えて攪拌を1時間行った後、メタノール中に注ぎ、沈でんしたポリマーをろ過して回収し、さらにNMPとメタノールを用いて2回の精製を行った。次いで、これを乾燥して、ベンゾシクロブテン-2-カルボニル基で両末端がキャッピングされたフッ素含有PBO (フッ素化 $\alpha$ -ヒドロキシベンズアミドポリマー) を得た。

## 【0014】

上記で用いたベンゾシクロブテン-2-カルボン酸クロリドは、ベンゾシクロブテン-2-カルボン酸 [J. Macromol. Sci. Chem. A28, (11, 12), 1079 (1991)] と $\text{SOCl}_2$  とから合成したものである。

上記により得られたポリマーをNMPに溶かし、濃度30%の溶液とした。得られた溶液をスピナーを用い、回転数1300 rpmでSiウエハ上に塗布し、100℃で30分間、150℃で1時間、次いで350℃で2時間イナートオープン中で処理して、乾燥および硬化させ、厚さが10~20  $\mu\text{m}$ 程度の絶縁樹脂フィルムを得た。

## 【0015】

得られたフィルムの熱分解開始温度 (TGA、窒素中10℃/分)、ガラス転移温度 $T_g$  (TMA、窒素中10℃/分)、引張強伸度 (引張試験)、熱膨張率などを測定した。

次に、AlN基板上にTi/Cuをスパッタにより成膜した後、その上にCuめっきを行なった。次いで、その上に上記ポリマーの溶液を塗布して成膜した。次に、100℃で30分間、150℃で1時間、次いで350℃で2時間イナートオープン中で熱処理を行なった後、ピール強度試験を行なった。ピール強度試験は、JIS C6481 (プリント配線板用銅張積層板試験方法) に準じて行なった。

## 【 0 0 1 6 】

得られた結果を下記の表 1 に示す。

## 比較例 1

攪拌装置と窒素導入管を備えた反応容器に、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン 3. 66 g (0. 0100 モル)、N-メチルピロリドン(NMP) 20 ml および触媒としてピリジン 1. 7 ml (0. 021 モル) を入れ、氷浴で 5℃ まで冷却した。均一溶液になったら、2, 2-ビス(4-カルボニルクロリドフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 3. 86 g (0. 009 モル) を少量ずつ加えながら、ゆっくり室温に戻し、室温で 6 時間攪拌した。次に、NMP 2 ml と安息香酸クロリド 0. 122 g (0. 001 モル) を加えて攪拌を 1 時間行った後、メタノール中に注ぎ、沈でんしたポリマーをろ過して回収し、さらに NMP とメタノールを用いて 2 回の精製を行った。次いで、これを乾燥して、熱硬化反応性をもたないベンゾイル基で両末端がキャッピングされたフッ素含有 PBO (フッ素化  $\alpha$ -ヒドロキシベンズアミドポリマー) を得た。

## 【 0 0 1 7 】

次いで、このポリマーを用い、実施例 1 と同様にして、諸特性を測定した。

その結果を併せて表 1 に示す。

## 【 0 0 1 8 】

【表 1】

表 1

特 性	実施例 1	比較例 1
熱分解開始温度	420	410
Tg℃ (TMA)	360	340
破断強度 (MPa)	130	80
引っ張り伸び (%)	8 - 10	10 - 14
ピール強度 (kgf/cm)	0.80	0.70
誘電率 (1 MHz)	2.45	2.40
熱膨張率 ( $\alpha$ ,) ppm	40	55

【0 0 1 9】

## 【発明の効果】

本発明によれば、絶縁性に優れるだけでなく、機械的特性や耐溶剤性にも優れた絶縁性樹脂膜を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の絶縁性樹脂膜形成性組成物を用いた多層回路基板の形成工程を説明する模式図である。

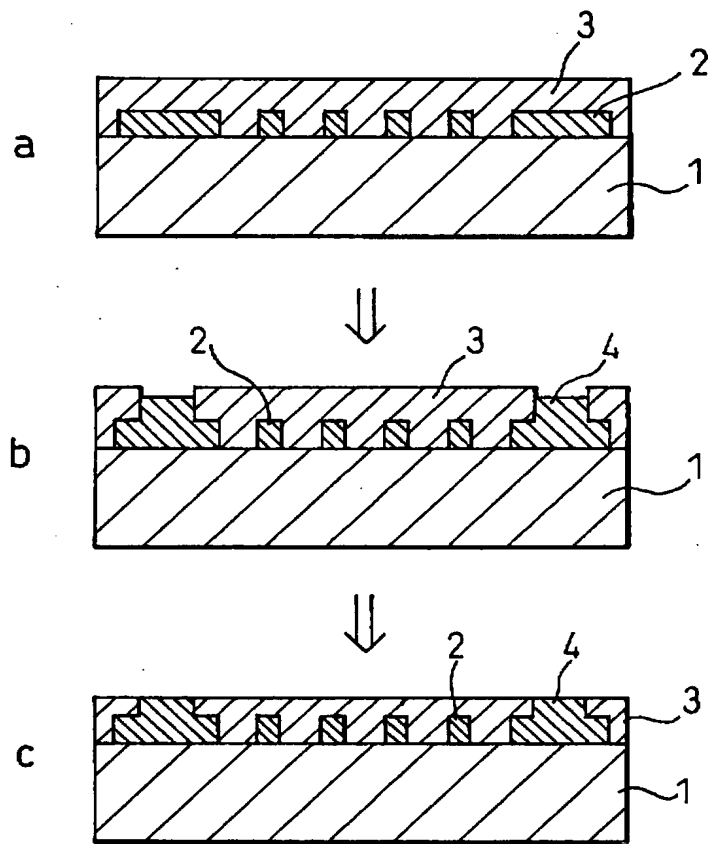
## 【符号の説明】

- 1 …ベース基板
- 2 …銅配線
- 3 …絶縁膜
- 4 …上下配線

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 絶縁性に優れるとともに、機械的特性にも優れる絶縁膜を形成することのできる材料を提供する。

【解決手段】 フッ素を含有するポリベンゾオキサゾールであって、その両末端が熱硬化性反応基でキャッピングされており、加熱による硬化反応により両末端の反応基が架橋を生じるポリマーを含む絶縁性樹脂膜形成性組成物を用いる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005223]

1. 変更年月日	1996年 3月26日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
氏 名	富士通株式会社